

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

**EP 1 201 633 A1**

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:  
02.05.2002 Patentblatt 2002/18

(51) Int Cl.7: **C07C 29/10**, C07C 45/64,  
C07C 47/19, C07C 29/141,  
C07C 31/20, C07C 29/88

(21) Anmeldenummer: 00123092.9

(22) Anmeldetag: 25.10.2000

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU  
MC NL PT SE  
Benannte Erstreckungsstaaten:  
AL LT LV MK RO SI

- Haas, Thomas, Dr.  
60316 Frankfurt a. M. (DE)
- Ronge, Christian  
5033 Buchs im Aargau (CH)

(71) Anmelder: E.I. DUPONT DE NEMOURS AND  
COMPANY  
Wilmington, DE 19808 (US)

(74) Vertreter: Jones, Alan John  
CARPMAELS & RANSFORD  
43 Bloomsbury Square  
London, WC1A 2RA (GB)

(72) Erfinder:  
• Hahm, Torsten, Dr.  
63584 Gründau-Rothenbergen (DE)

(54) **Verfahren zur Spaltung von wasserlöslichen Ethern**

(57) Verfahren zur Spaltung von wasserlöslichen Ethern, bei dem man eine wäßrige Lösung des Ethers in Gegenwart von Säuren im Temperaturbereich von 200 bis 300 °C behandelt.

EP 1 201 633 A1

**Beschreibung**

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Spaltung von wasserlöslichen Ethern.

[0002] Insbesondere betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von 1,3-Propandiol(PDO) auf der Basis der Hydratisierung von Acrolein zu 3-Hydroxypropionaldehyd (HPA) mit anschließender katalytischer Hydrierung.

[0003] Erfindungsgemäß wird aus dem aus diesem Prozeß als Nebenprodukt entstehenden 4-Oxa-1,7-heptandiol (DiPDO) gleichfalls 1,3-Propandiol gewonnen.

[0004] Wie aus EP 0 577 972 bekannt ist, basieren die von Acrolein ausgehenden Verfahren zur Herstellung von 1,3-Propandiol auf zwei Reaktionsstufen, nämlich Stufe (a) der Hydratisierung von Acrolein in Gegenwart eines sauren Hydratisierungskatalysators, Stufe (b) der katalytischen Hydrierung des 3-Hydroxypropionaldehyd erhaltenden, von nicht umgesetztem Acrolein befreiten Reaktionsgemisches der Stufe (a) und Stufe (c), die destillative Aufarbeitung des Reaktionsgemisches.

[0005] Durch destillative Aufarbeitung des Reaktionsgemisches in der Stufe (c), wie Wassereindampfung, Restwasserdestillation, Zwischensiederdestillation und Reindestillation, wird reines 1,3-Propandiol gewonnen.

[0006] Ein Nachteil des bekannten Verfahrens zur Herstellung von 1,3-Propandiol besteht darin, daß durch verschiedene Nebenreaktionen, insbesondere während der Hydratisierungsstufe, die Gesamtausbeute an 1,3-Propandiol gemindert wird. Bei der Aufarbeitung des Reaktionsgemisches aus der katalytischen Hydrierung konnten in dem Hochsiederanteil (Siedepunkt oberhalb desjenigen von 1,3-Propandiol) als Hauptprodukte 4-Oxa-1,7-heptandiol (DiPDO) und 4-Hydroxy-3-hydroxymethyl-tetrahydropyran (H-HMT1 und H-HMT2) nachgewiesen werden.

[0007] Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist, einen Weg aufzuzeigen, die Ausbeute an 1,3 Propandiol im Verfahren zur Herstellung von 1,3-Propandiol aus Acrolein in einfacher Weise zu erhöhen.

[0008] Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Spaltung von wasserlöslichen Ethern, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man eine wäßrige Lösung des Ethers in Gegenwart von Säuren im Temperaturbereich von 200 bis 300 °C behandelt und die erhaltene Lösung neutralisiert.

[0009] Als Ether können C<sub>4</sub>-C<sub>7</sub>-Ether eingesetzt werden. Insbesondere kann das erfindungsgemäße Verfahren auf die folgenden Ether angewandt werden:

4-Oxa-1,7-heptandiol  
Diethylenglykoldimethylether (Diglyme)  
Digykol  
Dipropylenglykol (DiPg)  
Dipropylenglykolmethylether (Di PG Me)  
Propylenglykolmethylether (PG PE)

[0010] In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung kann man die Etherspaltung in einem Tantalrohr mit Schwefelsäure durchführen.

[0011] In einer Ausgestaltung der Erfindung ist der Gegenstand der Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von 1,3-Propandiol, umfassend die Stufen

a) Hydratisierung von Acrolein in Gegenwart eines sauren Hydratisierungskatalysators,

b) katalytische Hydrierung des 3-Hydroxypropionaldehyd enthaltenden, von nicht umgesetztem Acrolein befreiten Reaktionsgemisch der Stufe (a) und

c) destillative Aufarbeitung des Wassers, 1,3-Propandiol und oberhalb 1,3-Propandiol siedende Nebenprodukte enthaltenden Reaktionsgemischs der Stufe (b),

[0012] welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man den Hochsiedersumpf der Aufarbeitung (c) - auch als PDO-Sumpflösung bezeichnet - zwecks Etherspaltung in wäßriger Lösung in Gegenwart von Säure, wie zum Beispiel Schwefelsäure, im Temperaturbereich von 200°C bis 300°C, zum Beispiel in einem Tantalrohr, behandelt, die erhaltene Lösung neutralisiert und in die destillative Aufarbeitungsstufe (c) zurückführt.

[0013] Etherspaltungen können in an sich bekannter Weise in wäßriger Lösung in Gegenwart von Mineralsäuren durchgeführt werden. Allgemein kommen Mineralsäuren wie H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> oder HNO<sub>3</sub> zum Einsatz. Auch organische Säuren wie Propionsäure (PrS), Trifluoressigsäure (F<sub>3</sub>C-COOH) oder Pyridinhydrochlorid können für die Etherspaltung eingesetzt werden. Ether, wie beispielsweise 1-Phenoxynaphthalen und 9-Phenoxyphenanthren, sind durch sogenannte Aquathermolyse im Rohr aus V4A-Stahl nur in Gegenwart von Wasser in 1-Naphthol beziehungsweise 9-Hydroxyphenanthren und Phenol spaltbar.

[0014] Generell lassen sich Ether auch in der Gasphase spalten, wie zum Beispiel Spaltung von n-Butylalkylether

beziehungsweise n-Butylarylether in Buten und Alkohole beziehungsweise Phenole oder Spaltung von Ester, Vinylether und Alkene mit Beta-ständigem Chlor im Rohrreaktor aus Vycor-Glas in ungesättigte Chlorverbindungen wie Vinylchlorid. Weiteres Beispiel ist die Gasphasenpyrolyse von Benzylphenylether im Glasbehälter in Gegenwart von Tetralin.

[0015] Auch in der Flüssigphase sind Etherspaltungen möglich, beispielsweise die Pyrolyse von Dibutylether im Reaktor aus Gold in n-Butan, Butyraldehyd und auch 1-Butanol.

[0016] Für die Spaltung der Ether werden desweiteren unter- und überkritische Lösungsmittel eingesetzt. So erhält man bei der Thermolyse von Benzylphenylether in unter- und überkritischem Wasser und überkritischem Methanol unter anderem Phenol und Toluol als Spaltprodukte.

[0017] Die in der vorliegenden Erfindung durchgeführte Etherspaltung im Tantalrohr mit Schwefelsäure läßt sich auch auf andere wasserlösliche Ether (C4-C7) übertragen.

[0018] In EP 0 577 972 Patent werden folgende Aussagen gemacht:

- Abtrennung von DiPDO ist notwendig  
Der Vorteil unseres Verfahrens ist, daß der im Verfahren anfallende Hochsiedersumpf direkt eingesetzt werden kann. Es entstehen nicht, wie behauptet, Nebenprodukte, die nicht abzutrennen sind.

- ♦ Nachteil Feststoffkatalysatoren: kurze Standzeit

- ♦ Mineralsäurekatalysatoren sind nicht unzweckmäßig. Die Säure kann durch einen Ionentauscher entfernt werden. Ionentauscher können regeneriert werden. Oder es wird ein unlösliches Salz (im Fall von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) durch Zugabe von Kalkmilch Ca(OH)<sub>2</sub> gebildet, welches dann abfiltriert wird.

[0019] Eine Spaltlösung kann zusammen mit dem Roh-PDO Strom der Anlage problemlos in der vorhandenen Aufarbeitung ohne Modifikation destilliert werden. Es tritt kein Qualitätsverlust auf.

#### Beispiele:

[0020] In einer Laborapparatur werden die Versuche zur DiPDO-Spaltung (Spaltung von 4-Oxa-1,7-Heptandiol) kontinuierlich durchgeführt. Die Apparatur besteht aus einer Vorlage für die mit organischer Säure beziehungsweise mit Mineralsäure versetzten wäßrigen DiPDO-Lösung, einer HPLC-Pumpe zur Förderung, einem GC-Ofen, in dem das Reaktionsrohr installiert ist. Für die Versuche mit Propionsäure wird ein Rohr aus V4A-Stahl (750 \* 0,3 cm im Durchmesser) und für die Versuche mit Schwefelsäure ein Rohr aus Tantal (58 \* 0,3 cm im Durchmesser) eingesetzt. Nach dem Reaktor wird die Reaktionslösung mittels Wasserkühlung auf Raumtemperatur gekühlt. Die Apparatur wird auf einem Druck von ca. 100 bar gehalten. Die Produktlösung wird in zeitlichen Abständen mittels GC (Flächen %) analysiert.

1) Spaltung von reinem DiPDO mit Propionsäure im Rohrreaktor aus V4A-Stahl

[0021] Versuchsbedingungen sind in Tabelle 1 und Analysenergebnisse in GC-Flächen % in Tabelle 2 dargestellt.

Tabelle 1:

Versuchs Nr.	Gew. % Verhältnis			TR [°C]	Verweil- zeit [min]	Betriebszeit Reaktor [h]	DiPDO-Umsatz [%]	PDO-Selektivität [%]
	DiPD	H <sub>2</sub> O	Pr					
1	2,3	16,7	1	300	62	5	15,6	35,9
2	2,3	16,7	1	300	123	6	20,2	48,3
3	2,3	16,7	1	300	252	5	30,0	55,6

Tabelle 2:

Ver- suchs- Nr.	EtOH1	Ac2	PrOH3	PDO	2M13PED4 /PrS- mPDO5	DiPDO	PrS- mDiPDO 6	Tri- PDO	PrS- diDiPDO7	4-fach- PDO-Ether
1	0	0,45	0,07	5,57	0,71	83,75	7,89	0,24	0	0,41
2	0	1,32	0,14	9,53	1,19	77,89	7,39	0,51	0,12	0,70
3	0,08	1,26	0,24	16,49	2,02	69,23	6,54	1,15	0	1,01

- 
- <sup>1</sup> Ethanol  
<sup>2</sup> Acrolein  
<sup>3</sup> 1-Propanol  
<sup>4</sup> 2-Methyl-1,3-pentandiol  
<sup>5</sup> Propandiolmonopropionat  
<sup>6</sup> Dipropandiolmonopropionat  
<sup>7</sup> Dipropandiolpropionat

[0022] Mit steigender Verweilzeit nehmen Umsatz und Selektivität zu. Allerdings steigen hierbei auch die Nebenprodukte wie Ac, PrOH, PrS-mPDO, TriPDO sowie 4-fach-PDO-Ether an, wohingegen die PrS-mDiPDO-Bildung zurück-

# EP 1 201 633 A1

geht. Bei Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 320°C und gleicher Verweilzeit (123 min) steigt der Umsatz von 20,2 % auf 32,3 % und die Selektivität von 48,3 % auf 54,6 %. Diese Werte erhält man auch mit niedrigerer Temperatur und doppelter Verweilzeit. Nachteil der Propionsäure ist die Ausbildung von Estern mit DiPDO als auch mit PDO.

## 5 2) Spaltung von reinem DiPDO mit Schwefelsäure im Tantalrohr

[0023] Bei diesen Versuchen werden das Gew.-%-Verhältnis DiPDO:H<sub>2</sub>O, die H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Konzentration (diese immer bezogen auf die Organik), die Temperatur sowie die Verweilzeit variiert.

10 [0024] Eine hohe DiPDO-Konzentration (Gew.-%-Verhältnis DiPDO:H<sub>2</sub>O von 1:1) führt zwar zu hohen Umsätzen (bis zu 87 %), allerdings beträgt die Selektivität nur 20 %. Es bilden sich neben TriPDO verstärkt 4-fach- und 5-fach-PDO-Polyether aus, welches sich optisch als ölige Flecken auf den Lösungen bemerkbar macht. Ist die DiPDO-Konzentration dagegen relativ gering (Gew.-%-Verhältnis DiPDO:H<sub>2</sub>O von 1:10), liegen Umsatz (61 %) und Selektivität (73 %) zwar verhältnismäßig hoch, dafür ist aber der Ac-Gehalt mit ca. 4 % der höchste von allen durchgeführten Versuchen. Bei einer sehr niedrigen H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Konzentration von nur 0,05 % wird nur wenig DiPDO umgesetzt: 19 % bei 280°C.

15 [0025] Die Tabellen 3 und 4 zeigen die erhaltenen DiPDO-Umsätze und PDO-Selektivitäten mit den Einstellungen DiPDO:H<sub>2</sub>O von 1:4 und 1:8 bei den Temperaturen 250°C und 280°C.

Tabelle 3:

T = 250°C			T = 280°C		
Versuch 1			Versuch 2		
DiPDO:H <sub>2</sub> O = 1:4			DiPDO:H <sub>2</sub> O = 1:4		
CH <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> = 0,5 %			CH <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> = 0,5 %		
t [h]	U [g]	S [%]	t [h]	U [g]	S [%]
0,08	4,8	27,6	0,08	14,8	33,3
0,16	5,8	48,6	0,16	27,2	63,1
0,32	16,2	35,5	0,32	47,8	60,9
1	33,1	58,1	1	74,8	52,8
2	49,5	61,4			
Versuch 3			Versuch 4		
DiPDO:H <sub>2</sub> O = 1:8			DiPDO:H <sub>2</sub> O = 1:8		
CH <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> = 0,5 %			CH <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> = 0,5 %		
t [h]	U [%]	S [%]	t [h]	U [%]	S [%]
0,08	2,1	34,3	0,08	4,8	80,2
0,16	1,9	98	0,16	14,4	74,5
0,32	6,0	70,6	0,32	29,6	73,9
1	20,2	65,5	1	64,1	68,5
2	35,9	68,6			
<sup>8</sup> Verweilzeit					
<sup>9</sup> Umsatz					
<sup>10</sup> Selektivität					

Tabelle 4:

T = 250°C			T = 280°C		
Versuch 5			Versuch 6		
DiPDO:H <sub>2</sub> O = 1:4			DiPDO:H <sub>2</sub> O = 1:4		
CH <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> = 2,5 %			CH <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> = 2,5 %		
t [h]	U [%]	S [%]	t [h]	U [%]	S [%]
0,08	8,7	46,8	0,08	39,6	63,6

Tabelle 4: (fortgesetzt)

T = 250°C			T = 280°C		
t [h]	U [%]	S [%]	t [h]	U [%]	S [%]
0,16	21,7	50,8	0,16	68,2	54,9
0,32	39,7	54,9	0,32	80,5	44,3
1	69,8	61,1			
Versuch 7			Versuch 8		
DiPDO:H <sub>2</sub> O = 1:8			DiPDO:H <sub>2</sub> O = 1:8		
CH <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> = 2,5 %			CH <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> = 2,5 %		
t [h]	U [%]	S [%]	t [h]	U [%]	S [%]
0,08	4,8	50,5	0,08	25,2	64,3
0,16	11,0	65,4	0,16	51,7	69,7
0,32	23,7	65,6	0,32	74,2	59,9

[0026] Aus den acht aufgeführten Versuchen kristallisieren sich die Versuche 2, 4, 5 und 8 heraus. Da es vorteilhafter ist, mit geringen H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Konzentrationen zu arbeiten - in Anbetracht der nachfolgenden Neutralisation der Lösung und Anfall von Salz - werden die Versuchsparameter aus Versuch 4 (mit einer Stunde Verweilzeit) als die optimalen festgelegt.

3) Spaltung von im Sumpf der PDO-Reindestillation enthaltenem DiPDO im Tantalrohr

[0027] Die PDO-Sumpflösung enthält neben DiPDO noch die beiden cis/trans-Isomere H-HMT1 und H-HMT2 mit ca. 15 % beziehungsweise 7 % in der Organik. Da diese Verbindungen ebenfalls zur PDO-Bildung beitragen, werden diese in die Umsatz- und Selektivitätsberechnungen mit eingezogen.

[0028] Es werden verschiedene Versuchsparameter getestet, wobei die H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Konzentration stets 0,5 % bezogen auf die Organik betrug (Tabelle 5).

- Einfluß der Temperatur (Verweilzeit von 0,33 h)

Tabelle 5:

T [°C]	Organik:H <sub>2</sub> O	DiPDO-Umsatz [%]	PDO-Selektivität [%]
150	1:8	0,6	23,7
250	1:8	4,5	22,6

Bei der kurzen Verweilzeit von 0,33 h liegen sowohl Umsatz als auch Selektivität relativ niedrig. Temperaturen unter 250°C sind für die DiPDO-Spaltung ungeeignet.

- Einfluß der DiPDO-Konzentration bei 250°C

Mit den in Tabelle 6 aufgeführten Versuchsparametern werden folgende Umsätze und Selektivitäten erzielt:

Tabelle 6:

T [°C]	Organik:H <sub>2</sub> O	t [h]	Betriebszeit Reaktor [h]	DiPDO-Umsatz [%]	PDO-Selektivität [%]
250	1:8	2	3	34,2	21,7
			4	22,5	36,9
250	1:4	2	3	54,7	24,8
			4	47,0	39,3
250	1:1	2	3	62,4	30,1
			4	61,7	30,0
			5	60,2	29,8

## EP 1 201 633 A1

Das Organik:H<sub>2</sub>O-Verhältnis von 1:1 in der Eduktlösung hat genau wie bei der Rein-DiPDO-Lösung hohe Umsätze, aber relativ niedrige Selektivitäten zur Folge. Die verdünnten Lösungen liefern steigende Umsätze bei steigenden Organik-Konzentrationen, die Selektivitäten sind nahezu gleich (geringer Anstieg).

### 5 - Ergebnisse der optimalen Versuchsparametern

Mittels den Bedingungen T = 280°C, Organik:H<sub>2</sub>O von 1:8, Verweilzeit 1 h und H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Konzentration von 0,5 % erhält man einen Umsatz von 53 % und eine PDO-Selektivität von 44 %.

### 10 4) Aufarbeitung

#### [0029]

#### 15 - Neutralisation der Spaltlösung

Die Spaltlösung wird mit wäßriger Ca(OH)<sub>2</sub>-Lösung neutralisiert und mit anschließender Filtration vom ausgefallenen CaSO<sub>4</sub> befreit.

#### 20 - Destillation

Eine mit Spaltlösung abgemischte PDO-Reaktionslösung wird mittels Restwasserdestillation mit anschließender Zwischensiederdestillation und Reindestillation der erhaltenen Sumpflösungen wie beim herkömmlichen PDO-Verfahren aufgearbeitet. Destillationsbedingungen sind in Tabelle 7 aufgeführt.

Tabelle 7:

	Packungen	T [°C]	P [mbar]	Volumenstrom [ml/h]	Rücklaufverhältnis
25 Restwasserdestillation	Sulzer CY 1m, 50 mm	150	100	325-250	5:1
Zwischensiederdestillation	Sulzer CY 1m, 50 mm	170	50	150	1:100
30 Reindestillation	Sulzer CY 1m, 50 mm	160	20	230	1:1

[0030] Nachfolgend sind die erhaltenen Produktspektren der bei den Destillationen erhaltenen Lösungen mit denen beim herkömmlichen PDO-Verfahren erhaltenen Lösungen gegenübergestellt.

[0031] Tabelle 8: Spaltlösung (SL), Einsatzlösungen (EL) und Rein-PDO-Lösungen der Destillationen

(Zahlenformat xx,xx = GC-Flä.% und xxxx = ppm)



5  
10  
15  
20  
25  
30  
35  
40  
45  
50  
55

Substanz	SL	EL RWD 11 neu	EL RWD alt	EL ZSD 12 neu	EL ZSD alt	EL RD13 neu	EL RD alt	Rein-PDO-Lösung neu	Rein-PDO-Lösung alt
MeOH14	0,17	151	15	108	0	59	35	10	32
EtOH	0,13	117	222	0	0	0	0	0	0
Ac	0,99	436	337	63	18	20	154	26	146
AlOH15	0,35	280	0	0	0	0	0	0	0
PrOH	0,35	320	157	0	0	0	0	0	0
HPA	96	81	84	0	39	0	0	0	0
Et-PDO16	290	306	633	0	515	0	0	0	0
PDO	34,4	82,5	86,8	84,6	87,0	79,6	86,1	99,9	99,8
2M13PED	153	588	161	338	125	55	76	80	106
3-HMT17	3,59	0,51	0,11	0,42	0,10	131	117	58	62

- 11 Restwasserdistillation  
 12 Zwischensiederdestillation  
 13 Reindistillation  
 14 Methanol  
 15 Allylalkohol  
 16 3-Ethoxypropanol  
 17 3-Hydroxymethyltetrahydropyran

Substanz	SL	EL RWD neu	EL RWD alt	EL ZSD neu	EL ZSD alt	EL RD neu	EL RD alt	Rein-PDO-Lösung neu	Rein-PDO-Lösung alt
HED18	0,27	0,34	0,53	0,29	0,53	11	397	49	350
2M15PED 19	294	0,21	0,12	0,20	0,11	0,24	0,13	0	0
CHDO201	0	0,25	0,28	0,25	0,28	0,35	0,30	0	0
CHDO2	0	0,47	0,39	0,49	0,38	0,65	0,40	0	104
DIPDO	41,9	8,84	7,45	8,75	7,51	12,4	8,65	0	269
H-HMT1	0	1,76	1,85	1,73	1,84	2,59	2,10	0	417
H-HMT2	0	0,77	0,76	0,79	0,77	1,13	0,87	17	104
136HT21	378	0,35	0,34	0,31	0,31	0,57	0,32	0	98
TriPDO	2,10	0,18	0	0,17	0	0,30	0	0	0
4-fach-PDO-Ether	0,35	541	0	371	0	895	0	0	0
Es wird ein Reinprodukt mit 99,9 % PDO erhalten. Die Reinheit des PDO bleibt somit unbeeinflusst trotz Beimischen der Spaltlösung zu Beginn der Destillationen.									

18 2-(2-Hydroxymethyl)-1,3-dioxan

19 2-Methyl-1,5-pentandiol

20 1,4-Cyclohexandiol

21 1,3,6-Hexantriol

## 5) Spaltung von diversen Ethern (C4-C7) mit Schwefelsäure im Tantalrohr

[0032] Die Spaltung von Ethern mit Schwefelsäure läßt sich generell nur mit wasserlöslichen Ethern durchführen. Die Spaltung mit Dibutylether war mit diesem Verfahren nicht möglich.

[0033] Es werden Versuche mit folgenden wasserlöslichen Ethern durchgeführt:

- Diethylenglykoldimethylether (Diglyme)
- Diglykol
- Dipropylenglykol (DiPG)
- Dipropylenglykoldimethylether (DiPGME)
- Propylenglykolpropylether (PGPE)

[0034] Die Reaktionsbedingungen sind:

[0035] 0,5 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bezogen auf die Organik; 1 Stunde Verweilzeit; Gew.-%-Verhältnis Ether:  $\text{H}_2\text{O}$  von 1:8. Die Temperaturen werden von 150°C bis 280°C variiert.

## Spaltung von Diglyme

[0036]

Tabelle 9:

Nr.	T [°C]	Betriebszeit Reaktor [h]	U [%]	MeOH	Diglyme	unbekannt
1	150	1,5	20,1	0,1	98,8	0
2	220	2,25	17,8	1,1	94,5	3,6
		3,25	10,3	1,2	94,1	4,0
3	240	4,75	14,1	3,8	81,2	12,8

[0037] Der Umsatz steigt nicht über 20 %. Erst bei einer Temperatur von 240°C tritt eine etwas verstärkte Spaltung ein.

- Spaltung von Diglykol

Tabelle 10:

Nr.	T [°C]	Betriebszeit Reaktor [h]	U [%]	S (EG22) [%]	MeOH	1,4-Dioxan	EG	Diglykol
1	240	2	7,5	37,8	0,4	2,0	2,9	93,8
2	280	3,75	47,9	55,7	6,9	15,9	24,9	48,4
		4,75	54,4	49,9	7,4	16,1	27,0	45,3

Diglykol läßt sich bei 280°C bei einem Umsatz von 54 % zu 50 % selektiv in Ethylenglykol spalten.

<sup>22</sup> EG: Ethylenglykol

- Spaltung von DiPG

Tabelle 11:

Nr.	T [°C]	Betriebszeit Reaktor [h]	U [%]	S (1,2- PDO) [%]	Ac	1,2-PDO	unbekannt	DiPG
1	200	1	3,7	0	2,2	0	4,3	82,2
		2	3,9	0	2,3	0	4,4	82,0
2	220	1	81,5	1,0	2,8	3,7	0	80,5
3	250	2,5	93,4	15,7	35,1	24,1	12,8	10,8
		3,5	95,4	14,5	40,5	22,1	13,4	7,4
4	280	4,75	99,9	2,1	43,4	6,8	19,2	0,2

<sup>1</sup> EG:Ethylenglykol

## EP 1 201 633 A1

Im Temperaturbereich von 200°C bis 280°C läßt sich zwar der Umsatz bis fast 100 % erhöhen, dagegen bildet sich kaum beziehungsweise nur mit maximal 16 % Selektivität (250 °C) das gewünschte 1,2-PDO, sondern vermehrt Acrolein.

5 - Spaltung von DiPGME

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

Tabelle 12:

Nr.	T [°C]	Betriebs- zeit Reaktor [h]	U [%]	S (1,2- PDO) [%]	MeOH	Ac	unbe- kannt	1,2-PDO	DiPGME
1	200	1	71,4	0	0	1,0	0	0	87,3
2	240	1	67,4	2,9	2,2	7,9	3,7	4,0	67,8
		2	62,7	13,6	5,9	16,8	6,7	8,2	35,7
3	260	3,75	96,5	4,9	21,6	31,0	4,9	6,0	4,4
		4,75	97,0	4,9	22,0	30,9	4,8	5,9	3,7

Im Bereich von 200°C bis 260°C steigt der Umsatz bis auf 97 % an, allerdings werden dabei verstärkt Acrolein (31 %) und MeOH (22 %) gebildet.

- Spaltung von PGPE

Tabelle 13:

Nr.	T [°C]	Betriebszeit Reaktor [h]	U [%]	S (PrOH) [%]	Ac	PrOH	PGPE	Unbekannt
1	150	1	54,1	0	0	0	94,0	4,7
		2,5	43,8	0	0	0	93,9	4,7
2	180	3,5	52,5	0	0	0	94,3	4,7
3	200	2,25	24,9	4,5	0	1,4	91,7	4,5
		3,75	24,0	4,9	0	1,4	91,7	4,5
4	240	4,75	26,7	88,8	9,8	20,4	62,9	2,7
5	270	1	83,7	31,9	21,6	45,3	27,6	0,9
		3	91,7	59,6	25,3	59,5	9,0	0,1

Bei 270°C erreicht man sowohl den höchsten Umsatz (92 %) als auch die höchste PrOH-Selektivität (60 %). Das Hauptnebenprodukt bildet Ac mit 25 %.

**Patentansprüche**

1. Verfahren zur Spaltung von wasserlöslichen Ethern, **dadurch gekennzeichnet, daß** man eine wäßrige Lösung des Ethers in Gegenwart von Säuren im Temperaturbereich von 200 bis 300 °C behandelt und die erhaltene Lösung neutralisiert.
2. Verfahren zur Herstellung von 1,3-Propandiol, umfassend die Stufen
  - a) Hydratisierung von Acrolein in Gegenwart eines sauren Hydratisierungskatalysators,
  - b) katalytische Hydrierung des 3-Hydroxypropionaldehyd enthaltenden, von nicht umgesetztem Acrolein befreiten Reaktionsgemisch der Stufe (a) und
  - c) destillative Aufarbeitung des Wassers, 1,3-Propandiol und oberhalb 1,3-Propandiol siedende Nebenprodukte enthaltenden Reaktionsgemischs der Stufe (b), **dadurch gekennzeichnet, daß** man den Hochsiedersumpf der Aufarbeitung (c) - auch als PDO-Sumpflösung bezeichnet - zwecks Etherspaltung in wäßriger Lösung in Gegenwart von Säure im Temperaturbereich von 200 bis 300 °C behandelt, die erhaltene Lösung neutralisiert und in die destillative Aufarbeitungsstufe (c) zurückführt.



Europäisches  
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 00 12 3092

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
X	EP 0 915 075 A (DEGUSSA) 12. Mai 1999 (1999-05-12) * Absatz '0036! *	1	C07C29/10 C07C45/64 C07C47/19 C07C29/141 C07C31/20 C07C29/88
A	CH 502 971 A (DOW CHEMICAL) 15. Februar 1971 (1971-02-15) * Beispiel 1 *	1	
A	C.A. ROHJAN, ET AL.: "Über Polyäther des Trimethylenglykols" BERICHTE DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT, Bd. 54, Nr. 11, 10. Dezember 1921 (1921-12-10), Seiten 3118-3121, XP002164675 Verlag Chemie, Weinheim, DE * Seite 3120, letzter Absatz *	1	
D,A	EP 0 577 972 A (DEGUSSA) 12. Januar 1994 (1994-01-12) * das ganze Dokument *	2	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7)
			C07C
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort <b>DEN HAAG</b>		Abschlußdatum der Recherche <b>4. April 2001</b>	Prüfer <b>English, R</b>
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur			

EPO FORM 1503 03.92 (P04C03)



**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT  
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 00 12 3092

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am  
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

04-04-2001

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0915075 A	12-05-1999	DE 19749201 A	12-08-1999
		BR 9804476 A	07-12-1999
		CN 1218790 A	09-06-1999
		JP 11209318 A	03-08-1999
		PL 329551 A	10-05-1999
CH 502971 A	15-02-1971	KEINE	
EP 0577972 A	12-01-1994	DE 4222708 A	13-01-1994
		AT 133402 T	15-02-1996
		CA 2100229 A	11-01-1994
		DE 59301494 D	07-03-1996
		JP 6157378 A	03-06-1994
		US 5364987 A	15-11-1994

EPO FORM P481

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82